

(S) 418081-1 平成4年6月29日

②公開特許公報(A) 平4-180812

⑤Int.Cl.⁵B 01 D 53/22
C 07 C 7/144
9/02

識別記号

庁内整理番号

8822-4D
7537-4H
7537-4H

③公開 平成4年(1992)6月29日

審査請求・未請求・請求項の数 1 (全4頁)

④発明の名称 水蒸気及び炭酸ガスの除去方法

②特 願 平2-310854

②出 願 平2(1990)11月16日

②発明者 常 泉 浩 志 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社

内

②発明者 古 野 直 樹 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社

内

②発明者 中 山 昇 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社

内

②出願人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号

②代理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

明細書

1. 発明の名称

水蒸気及び炭酸ガスの除去方法

2. 特許請求の範囲

被処理ガスを水蒸気分離膜に供給して該被処理ガス中に存在する水蒸気の所定量を除去する工程と、該水蒸気が除去された前記被処理ガスを炭酸ガス分離膜に供給して前記被処理ガス中の所定量の炭酸ガスを除去する工程と、該炭酸ガス分離膜を透過した透過ガスの一部を前記水蒸気分離膜のガス透過側領域に供給して該ガス透過側領域内の前記水蒸気の分圧を前記水蒸気分離膜のガス供給側領域内の前記水蒸気の分圧よりも低く設定する工程とを具備することを特徴とする水蒸気及び炭酸ガスの除去方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、水蒸気及び炭酸ガスの除去方法に関する。

〔従来の技術〕

坑井から取り出された天然ガスは、次のようにして精製されている。まず、天然ガスから、低温分離装置 (Low Temperature Separator) 等によって水や油分を除去する。次いで、ガスハイドレートの形成防止等を目的として、ガス中の水蒸気を飽和状態から 7 Lbs / MMSCF (0.1 g / m³) 程度の分圧状態になるまで除去する。更に、パイプラインの腐食防止やガスのカロリーや高めることを目的として、炭酸ガスをその濃度がガス中で約 2 容量 % 以下になるまで除去して、製品ガスを得ている。

従来、このような精製プロセスでは、水蒸気の除去方法としてトリエチレングリコール、ジエチレングリコール等による吸収法、塩化カルシウム、シリカゲル等による吸着法や冷凍法等を採用している。しかし、これらの水蒸気除去方法によるものでは、装置が大型化するため設備コストが上昇し、設備面積も大きくなり、更には操作性が悪くなる等の問題があった。

このような問題を解決するため、装置がコンパ

特許第4-180812(2)

クトであり、かつ経済性に優れたガス分離膜によることで、ガスの透過側に大量のバージ用ボイラーや蒸留塔の水蒸気の除去方法がいくつか提案されている。（非通過ガスの一部、または別途供給した乾燥空気等）を流したり、ガス透過側を減圧にする必要がある。このような要求を満たすと、製品ガスの

一方、炭酸ガスの除去方法としては、MEA法（損失を招くと共に、余分なエネルギー消費を招く）、(Monoethanol Amine)法、ADI P法（ジイソプロピルアミン）、プロパジールアミン(DIPA)法等の問題があった。

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものである。コンパクトな設備によって、効率が良く、かつ容易に実施可能な水蒸気及び炭酸ガスの除去方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

本発明は、被処理ガスを水蒸気分離膜に供給して該被処理ガス中に存在する水蒸気の所定量を除去する工程と、該水蒸気が除去された前記被処理ガスを炭酸ガス分離膜に供給して前記被処理ガス中の所定量の炭酸ガスを除去する工程と、該炭酸ガス分離膜を通過した透過ガスの一部を前記水蒸気分離膜のガス透過側領域に供給して該ガス透過側領域内の前記水蒸気の分圧を前記水蒸気分離膜のガス供給側領域内の前記水蒸気の分圧よりも低

種々のガス分離膜を用いた炭酸ガスの除去方法が提案されている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のガス分離膜を用いた天然ガスからの水蒸気の分離方法は、ガスの分離効率を十分に高めるためにガス分離膜を境にして存在する供給側のガスと、透過側ガスの夫々に含まれる水蒸気の分圧差を大きくする必要がある。そ

く設定する工程とを具備することを特徴とする水蒸気及び炭酸ガスの除去方法である。

【作用】

本発明の水蒸気及び炭酸ガスの除去方法によれば、水蒸気分離膜によって水蒸気の所定量を除去した後、炭酸ガス分離膜を透過させた、水蒸気をほとんど含有しない透過ガスの一部を、水蒸気分離膜のガス透過側領域に供給する。これにより、水蒸気分離膜のガス透過側領域の水蒸気の分圧を、ガス供給側領域内の水蒸気の分圧よりも低く設定することができる。この結果、被処理ガス中の水蒸気を常に安定かつ効率良く分離除去することができる。

【実施例】

以下、本発明を図面を参照して詳細に説明する。
第1図は、本発明の水蒸気および炭酸ガスの除去方法を適用した天然ガスの精製工程を示す説明図である。

まず、天然ガス供給源10から供給された未精製の天然ガスから、低温分離装置12によって水

やオイルを分離する。次に、低温分離装置12からの天然ガスを、熱交換器13に導入して熱交換を行い、水蒸気や高沸点ガスの凝縮を防止する。次いで、天然ガスを、フィルタ分離装置14に導入して、天然ガス中のミストを除去する。

このように処理された天然ガスは、水蒸気を略飽和状態で含有すると共に、炭酸ガスを約5~20容積%含有する。次に、この天然ガスを水蒸気分離膜17を有する水蒸気分離装置14に導入する。天然ガス中に存在する水蒸気を、水蒸気分離膜17を選択的に透過させ、水蒸気分離膜17のガス透過側領域18に分離する。なお、水蒸気分離膜17としては、例えば、フッ素系ガス分離膜、シリコン系ガス分離膜、酢酸セルロース系ガス分離膜、ポリイミド系ガス分離膜を使用することができる。

次いで、水蒸気分離膜17のガス供給側領域16内の水蒸気が分離された天然ガスを、炭酸ガス分離装置19に導入する。炭酸ガス分離装置19の内部には、炭酸ガス分離膜21が設けられ、

(本)第1回公開抄録

特開平4-180812(3)

ている。炭酸ガス分離膜 21 のガス供給側領域 19 内の天然ガス中に含有されている炭酸ガスを、炭酸ガス分離膜 21 を選択的に通過させ、炭酸ガス分離膜 21 のガス通過側領域 22 に分離する。なお、炭酸ガス分離膜 21 としては、例えば、酢酸セルロース系ガス分離膜、ポリイミド系ガス分離膜、ポリエーテルスルホン系ガス分離膜が使用できる。

このように炭酸ガスが分離された、炭酸ガス分離装置 19 のガス供給側領域 20 内の天然ガスを製品ガスとして回収する。この際、回収された製品ガス中の炭酸ガスが約 2 容量 % 以下になるよう炭酸ガスの除去条件を設定する。

一方、ガス通過側領域 22 内の透過ガスの一部を、水蒸気分離膜 17 のガス透過側 18 に供給する。この際の透過ガスの供給量は、所要する製品ガスに要求される水蒸気量に依存する。例えば、製品ガス中の水蒸気量を 0.1 g/m^3 以下に設定する場合には、透過ガスの供給量を、製品ガスの生産量の 2~20 容量 % に設定する。このよう

に含まれる水蒸気の分圧よりも低く維持できる。この結果、新たなバージ用ドライガスの供給や、水蒸気分離膜 17 のガス透過側領域 18 を減圧することを不要にして、コンパクトな設備により効率良く、かつ容易に天然ガス中の水蒸気および炭酸ガスを除去することができる。

[発明の効果]

以上説明した如くに、本発明の水蒸気及び炭酸ガスの除去方法によれば、炭酸ガスの除去工程で得られる水蒸気を殆ど含まない透過ガスを、水蒸気分離膜のガス通過側領域に供給することによって、ガス通過側領域内の水蒸気の分圧を、ガス供給側領域内の水蒸気の分圧よりも低く維持することができる。この結果、被処理ガス中の水蒸気および炭酸ガスを、コンパクトな設備により効率良く、かつ容易に除去できる等顕著な効果を有するものである。

4. 図面の簡単な説明

1 図は、本発明の水蒸気および炭酸ガスの除去方法を適用した天然ガスの精製工程の一例を示

して精製された製品ガスの組成は、メタンガス約 85 容量 % 以上、炭酸ガス 2 容量 % 以下であり、その水蒸気量は約 $0.05 \sim 0.1 \text{ g/m}^3$ であった。

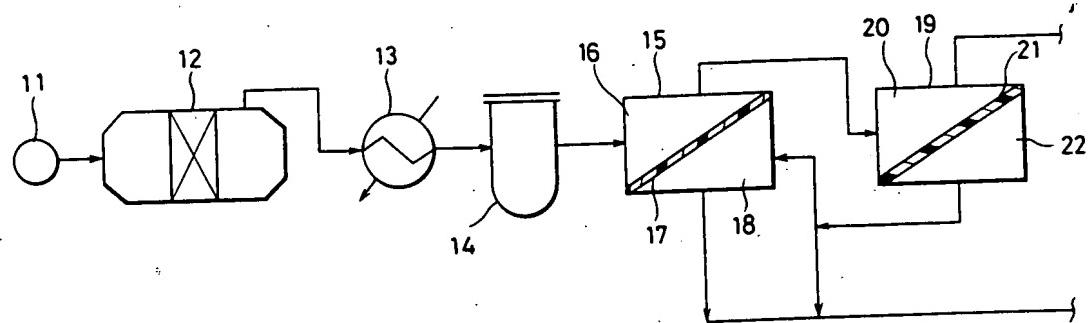
次いで、残りの透過ガスおよび水蒸気分離膜 17 のガス通過側領域 18 内部の水蒸気を多く含むする透過ガスを合わせて、自家消費用の燃料ガスとして回収する。回収された燃料ガスの組成は、メタンガス約 6.0~8.0 容量 %、炭酸ガス約 20~40 容量 % であり、燃料ガスとして十分に使用可能なものであった。

このような水蒸気および炭酸ガスの除去方法によれば、水蒸気分離膜 17 のガス透過側 18 に供給される炭酸ガス分離膜 17 の透過ガスは、既に水蒸気が除去された天然ガスから導かれたものであるので殆ど水分を含んでいない。このため、この透過ガスを、水蒸気分離膜 17 のガス透過側領域 18 に供給することによって、ガス通過側領域 18 内の透過ガスに含まれる水蒸気の分圧を、水蒸気分離膜 17 のガス供給側領域 16 内の天然ガ

す説明図である。

- 1 1 … 天然ガス供給源、
- 1 2 … 低温分離装置、
- 1 3 … 熱交換器、 1 4 … フィルタ分離装置、
- 1 5 … 水蒸気分離装置、
- 1 7 … 水蒸気分離膜、
- 1 9 … 炭酸ガス分離装置、
- 2 1 … 炭酸ガス分離膜。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第1図



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1119718 A

3 (50) B 01 D 53/22

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3543472/23-26

(22) 14.01.83

(46) 23.10.84. Бюл. № 39

(72) Н. И. Лагунцов и Е. В. Левин

(71) Московский ордена Трудового Красного Знамени инженерно-физический институт

(53) 66.071.6-278.532.711(088.8)

(56) 1. Технологические процессы с применением мембран. М., «Мир», 1976, с. 303—323.

2. AIChE Journal 1980, v 26, № 4, р. 558-566.

(54) (57) СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ, включающий создание потока газовой смеси высокого давления с одной стороны полупроницаемой мембранны, обогащающегося труднопроникающими компонентами, противоточного потока газовой смеси низкого давления с другой стороны

полупроницаемой мембранны, обогащающегося легкопроникающими компонентами, подачу исходной газовой смеси в промежуточную точку потока высокого давления, скомпремирование выходящего потока низкого давления, разделение скомпремированного потока на две части, подачу одной части на вход потока высокого давления, вывод второй его части в виде продукта, обогащенного легкопроникающими компонентами, и вывод потока высокого давления в виде продукта, обогащенного труднопроникающими компонентами отличающийся тем, что, с целью снижения капитальных и энергетических затрат при заданных степени разделения и производительности по обоим продуктам, разделение скомпремированного потока осуществляют на дополнительной полупроницаемой мемbrane с отводом проникающего через нее потока в виде продукта, обогащенного легкопроникающими компонентами.

SU 1119718 A

Изобретение относится к области разделения газовых смесей и может быть использовано в технологических процессах с использованием полупроницаемых мембран.

В современной промышленности для получения веществ, обогащенных определенными компонентами газовых смесей, применяют способы, основанные на различной способности компонентов проникать через мембранные перегородки. При этом процесс разделения осуществляют таким образом, что разделяемую смесь пропускают по одну сторону мембранный перегородки в область высокого давления, а на мемbrane создается градиент концентраций между областями высокого и низкого давления. Для получения большего эффекта используют способы, основанные либо на построении каскадных схем процесса разделения, либо на последовательном разделении смеси с использованием мембран с различными селективными свойствами [1].

Однако эти способы являются дорогостоящими, так как для своей реализации требуют большого числа компрессоров, сложного технологического оборудования и высоких габаритов — в первом случае, и связаны с трудностями в подборе мембран с требуемыми селективными свойствами — во втором.

Известен способ разделения газовых смесей с помощью полупроницаемых мембран, включающий создание потока газовой смеси высокого давления с одной стороны мембраны, который обогащается труднопроникающими через мембрану, компонентами, и противоточного потока газовой смеси низкого давления с другой стороны мембраны, обогащающегося легкопроникающими компонентами. Исходную газовую смесь подают в промежуточную точку потока высокого давления. Выходящий поток низкого давления компримируют, делят на две части, одну из которых подают на вход потока высокого давления, а вторую часть используют в качестве продукта, обогащенного легкопроникающими компонентами, а в качестве продукта, обогащенного труднопроникающими компонентами, используют входящий поток высокого давления. Такой способ разделения часто называют разделением в противоточной мембранный колонне непрерывного действия [2].

Однако с ростом степени разделения исходной смеси по легкопроникающему через мембрану компоненту значительно возрастают как длина колонны (соответственно необходимая площадь мембраны и капитальные затраты), так и величина компримируемого потока (энергетические затраты)

Цель изобретения — снижение капитальных и энергетических затрат при заданных

степени разделения и производительности по обоим продуктам.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу разделения газовых смесей, включающему создание потока газовой смеси высокого давления с одной стороны полупроницаемой мембранны, обогащающегося труднопроникающими компонентами, противоточного потока газовой смеси низкого давления с другой стороны полупроницаемой мембранны, обогащающегося легкопроникающими компонентами, подачу исходной газовой смеси в промежуточную точку потока высокого давления, компримирование выходящего потока низкого давления, разделение скомпремированного потока на две части, подачу одной части на вход потока высокого давления, вывод второй его части в виде продукта, обогащенного легкопроникающими компонентами, и вывод потока высокого давления в виде про-

дукта, обогащенного труднопроникающими компонентами, разделение скомпремированного потока осуществляют на дополнительной полупроницаемой мембране с отводом проникающего через нее потока в виде продукта, обогащенного легкопроникающими компонентами.

При этом происходит дополнительное разделение смеси, которое позволяет повысить концентрацию в отборе легкопроникающего компонента, при неизменной величине потока его отбора. При заданных величинах степени разделения смеси и производительности по обоим продуктам дополнительное разделение дает возможность сократить площадь мембраны в колонне и величину перерабатываемого потока вещества. Уменьшение площади мембраны колонны значительно превышает площадь дополнительной мембраны.

Достигаемый эффект связан в первую очередь с тем, что через дополнительную мембрану проходит лишь малая часть скомпремированного потока и, соответственно, разделительная способность ее единицы площади близка к максимально возможной и намного превышает соответствующую величину для мембраны, работающей в колонне. Уменьшение величины компримируемого потока (уменьшение мощности компрессора) связано с уменьшением циркуляционного потока, обусловленного уменьшением требуемой степени обогащения легкопроникающего компонента в колонне.

Предлагаемый способ используют при получении газа CO_2 концентрации 94,6% из смеси газов $\text{CO}_2 - \text{N}_2$. Концентрация CO_2 в потоке питания составляет 52,6%. Разделение газов производится на мембранный колонне длиной 5 м. Мембрана выполнена в виде полых волокон из силиконовой резины. Высокое давление составляет 220 кПа, а

низкое давление 98 кПа. Величина циркуляционного потока изменяется от 85 до 7 моль/с. Поток отбора, обогащенного легкопроникающими компонентами, составляет 2,37 моль/с, а отбора, обогащенного труднопроникающими компонентами, — 2,39 моль/с. Если выходящий поток низкого давления подвергнуть дополнительному разделению на мемbrane из того же материала, причем сохранить рабочие параметры процесса, концентрацию CO_2 в отборе и производительность установки, то за счет снижения требуемой концентрации CO_2 на выходе потока низкого давления почти до 90%, удается сократить длину колонны на 35%. Площадь дополнительной мембранные составляет всего около 5% от первоначальной площади мембранны колонны. Величина компремируемого циркуляционного потока и соответственно

затраты электроэнергии при этом сокращаются в два раза. В виду малого гидродинамического сопротивления увеличение энергозатрат, требуемых для обеспечения работы дополнительной мембранны, — незначительно.

Эффективность, достигаемая при разделении газовых смесей по предлагаемому способу по сравнению с известным, приводит к значительной экономии дорогостоящего мембранных материала, а также к существенному снижению капитальных и энергетических затрат и не зависимо от вида состава разделяемой смеси и характеристики селективности мембранны.

Эффективность использования предлагаемого способа повышается при увеличении требуемой концентрации легкопроникающего компонента в потоке его отбора.